

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-091171

(43)Date of publication of application : 24.03.1992

(51)Int.Cl.

C09D 7/00

C09C 3/08

C09D201/00

(21)Application number : 02-208863

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 07.08.1990

(72)Inventor : KAWAHARA HIDEO
INO JUICHI
TAKEMURA KAZUO

(54) COLOR-COATED MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject coated material having excellent durability and safety and useful as functional material, etc., by preparing particles coated with a silicon dioxide film containing an organic colorant, dispersing the coated particles in a transparent dispersion medium and applying the dispersion to a substrate.

CONSTITUTION: Particles (an inorganic material such as glass beads and TiO₂ or an organic material such as acrylic resin) is made to contact with a treating liquid produced by adding an organic colorant such as dye or pigment (e.g. malachite green) to an aqueous solution of silicofluoric acid containing silicon dioxide in supersaturated state. The obtained particles coated with silicon dioxide coating film containing the organic colorant and formed on the surface of the particle are dispersed in a transparent dispersion medium composed of a solution containing one or more substances selected from compounds containing Si, Al, Ti, Zr, Sn, In, Zn or Ni. The dispersion is applied to a substrate such as glass or plastic to obtain the objective coated material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平4-91171

⑬ Int. Cl.⁵C 09 D 7/00
C 09 C 3/08
C 09 D 201/00

識別記号

PSK
PBV
PDC

庁内整理番号

7211-4J
6904-4J
6770-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)3月24日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

⑮ 発明の名称 着色被覆物

⑯ 特 願 平2-208863

⑰ 出 願 平2(1990)8月7日

⑱ 発 明 者 河 原 秀 夫 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

⑲ 発 明 者 猪 野 壽 一 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

⑳ 発 明 者 竹 村 和 夫 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

㉑ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

㉒ 代 理 人 弁理士 大野 精市

明 細 書

1. 発明の名称

着色被覆物

2. 特許請求の範囲

- (1) 有機着色剤を含有する二酸化珪素被膜で被覆された粉粒体を、透明な分散媒中に分散した後、基体上に塗布して成る着色被覆物。
- (2) 有機着色剤が染料・顔料であることを特徴とする特許請求の範囲第一項に記載の着色被覆物。
- (3) 有機着色剤を含有する二酸化珪素被膜が二酸化珪素の過飽和状態となった珪弗化水素酸水溶液に染料・顔料など有機着色剤を添加して成る処理液と、粉粒体を接触させることで該粉粒体表面に形成されることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第2項に記載の着色被覆物。
- (4) 粉粒体が結晶質または非晶質の無機材料であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項に記載の着色被覆物。

(5) 粉粒体が有機材料から成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項に記載の着色被覆物。

(6) 透明な分散媒が Si, Al, Ti, Zr, Sn, In, Zn, Ni を含む化合物の一群から選ばれた1種を含む、あるいは2種以上を混合して含む、溶液から成る特許請求の範囲第1項乃至第5項に記載の着色被覆物。

(7) 透明な分散媒が添加剤、熱、光により硬化するプラスチックであることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第5項に記載の着色被覆物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は基体表面に着色層を形成して成る着色被覆物に関し、更に詳しくは有機着色剤を含有する二酸化珪素被膜で被覆された粉粒体を、透明な分散媒中に分散した後、基体表面に塗布して成る着色被覆物に関する。

〔従来の技術〕

今日、ガラス、セラミックス、プラスチック、金属など、あらゆる材料分野で着色処理は極めて重要な要素技術となりつつある。これらの多くは着色による基体の装飾効果の向上、情報表示、フィルターまたはミラーなどの光学部品、あるいは感熱、感光などの機能性材料等への応用を目的としたもので、その着色処理技術も極めて多岐にわたっている。

例えば、ガラスを見てもガラスの原料への無機着色剤への添加、ガラス表面層に金属コロイドを分散したもの、低融点着色ガラスの塗布、酸化物あるいは金属の薄膜の吸収、反射を利用したもの、セラミックカラーペイントなど極めて多くの着色技術が試みられてきた。しかしながら、これら無機材料を用いた着色技術には、色の種類が少ない、色の鮮さに欠けるなどの問題があり、特に色の特徴を重要視する用途では有機着色剤に依らざるを得ない場合が少くなかった。

これに対し有機顔料は色の種類の豊富さ、色彩

しかしながら、この方法に於いても特に着色度の濃い用途、カラーフィルター、レーザーシールドガラスなどでは厚い膜厚が必要となり、膜形成に長時間を有するとの欠点があった。例えば、マラカイトグリーンを含む二酸化珪素被膜をガラス表面に形成する場合、吸収極大波長615nmでの透過率を20%にするためには、マラカイトグリーンを最大濃度 10^{-1} mol/l含む二酸化珪素膜においても、2.4ミクロンの膜厚が必要で、成膜速度500Å/Hを考えると48時間もの膜形成時間が必要であった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、かかる着色技術の問題点に鑑み、鋭意研究の結果、有機着色剤を含有する二酸化珪素被膜で被覆された粉粒体を、透明な分散媒中に分散した後、基体表面に塗布することで、有機着色剤の特徴すなわち豊富な色の種類、色の鮮やかさ等を維持しつつ無機顔料並の安定性、安全性が確保でき、かつ膜厚形成も容易な着色技術が実現できることを見出した。

などの特徴はあるものの、多くがタール色素であり、皮膚障害、発ガン性、変異原性など人体への安全面の問題から、その使用については法律的に厳しい規制が設けられ、実用上大きな制約があった。

一方、プラスチック材料の着色処理においても、基体中に無機顔料、有機色素を混入する方法が試みられてきたが、ガラス基体の場合と同様の問題が見られ、実用上少なからぬ制約となっていた。

かかる着色技術の問題点を考え、本発明者らは先願特許にて、有機着色剤を含む二酸化珪素膜で基体表面を被覆する方法を提供した。この方法は二酸化珪素の過飽和状態となった珪弗化水素酸水溶液に有機着色剤を添加して成る処理液と基体を接触させることで、その基体表面に有機着色剤を含む二酸化珪素膜を形成させることから成る。この改良された方法によれば、有機着色剤の色の種類の豊富さ、色の鮮さを利用しつつ、二酸化珪素マトリックスにより有機着色剤の耐久性、安全性の問題が大巾に改善される。

〔問題点を解決する手段〕

本発明では、先ず有機染料、顔料などの有機着色剤を含む二酸化珪素被膜で粉粒体表面を被覆することから始める。

被覆の方法としては、二酸化珪素を過飽和に含む珪弗化水素酸の水溶液に染料、顔料などの有機着色剤を添加して成る処理液と粉粒体を接触させることで、該粉粒体表面に有機着色剤を含有する二酸化珪素被膜を形成させることを利用するものである。この場合、二酸化珪素を過飽和に含む珪弗化水素酸の水溶液は、珪弗化水素酸の水溶液に二酸化珪素を飽和した溶液にホウ酸、アンモニア水、金属ハライドあるいは水素よりもイオン化傾向の大きい金属を添加することによって得られる。あるいは低温の珪弗化水素酸の水溶液に二酸化珪素を添加した後、該溶液の温度を上昇させること（温度差法）によっても得られる。有機着色剤の添加は、水溶性のものであれば、直接処理液に添加することができ、水に不溶のものであってもエタノールなど水溶性有機溶媒中に溶解させた

後、処理液に添加することもできる。また、添加の仕方は、珪弗化水素酸の二酸化珪素飽和溶液に有機着色剤を加えてもよく、二酸化珪素を過飽和に含む状態とした後の溶液に添加してもよい。

条件的には珪弗化水素酸の濃度は 1.0 モル/l 以上、望ましくは 1.5～3.0 モル/l が使われる。また、粉粒体を接触させる時の処理液の温度は 15～60℃ 望ましくは 25～40℃ であり、温度差法では通常 10℃ 以下の温度で二酸化珪素を飽和させ、20℃ 以上、好ましくは 40～60℃ の温度で処理液と粉粒体を接触させる。接触の方法は、一般的には処理液の中に粉粒体を分散、攪拌する方法がとられる。

第1図は、本発明で使用した着色剤含有被膜付粉粒体の製造装置を示す概要図である。着色剤を含み、かつ二酸化珪素の過飽和状態にある珪弗化水素酸の水溶液5が内槽4に満たされている。その外側に外槽1が設けられ、外槽内には水2が満たされ、電熱ヒーター3にて一定温度が維持される。これによって、内槽4中の処理液5も所定

ローダミン FB、ブルー 5P、レッド 21P、レッド 3P、グリーン 10P、TG-21 (以上 日本化薬製)。NH-125、NK-78、NK-123、NK-683、NK-1144、NK-1331 (以上 日本感光色素研究所製)。クマリン 504、クマリン 521、クマリン 523、クマリン 525、クマリン 535、クマリン 540A、フルオロール 555 (以上 EXCITON CHEMICAL 製)。ローダミン 123、ローダミン 116、ローダミン 110、ローダミン 19、クマリン 6 (以上 コダック製)。PSD-HR、PSD-O (以上 日本曹達製)。ダイヤセリトン ファスト レッド R (三菱化成製)。TPP (同仁化学研究所製)。2-(1-ナフチル)-5-フェニルオキサゾール (Lancaster Synthesis 製)。

一方、粉粒体としては、酸化チタン、酸化第二鉄、硫酸バリウム、雲母など無機結晶から成るものでもよく、ガラスビーズ、ガラスバルーン、フレイクなど非晶質無機材料から成るものでもよい。

温度が保たれる。攪拌機7により温度分布の均一がはかられる。処理液中に粉粒体を分散せしめ、一定時間経過後に取出して着色剤含有二酸化珪素被膜を持つ粉粒体を得ることができる。

有機着色剤としては、染料、顔料などがあげられ例えば、マラカイト グリーン、ピクトリア ブルー BH、ピクトリア ピュアー ブルー BOH、メチル バイオレット ピュアー SP、カチロン レッド T-BLH、カチロン レッド GTLH、カチロン ブルー T-BLH、カチロン イエロー T-RLH、カチロン イエロー 7GLH、カチロン ブリリアント フラビン 10GFH、カチロン ブラック MH、カチロン ブラック CD-BLH、カチロン ブラック SH (以上 保土谷化学製)。アリザリン アストール、ローダミン 6G、ローダミン B、スルホローダミン B、アクリジン レッド、フルオレセイン、2,5-ジフェニルオキサゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサゾリル)]ベンゼン (以上 東京化成製)。カヤシル イエロー GG、カヤシル

更には、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂など有機材料から成る粉粒体でもよい。この場合、密着力のよい着色層を形成するためには、有機粉粒体の表面をシランカップリング剤から成る有機珪素化合物、それらの加水分解物およびコロイダルシリカ等から成る群より選ばれた少なくとも1種の珪素化合物で被覆した後、処理液中に浸漬、分散させ有機着色剤含有二酸化珪素被膜を形成することが望ましい。

透明な分散媒としては Si, Al, Ti, Zr, Sn, In, Zn, Ni を含む化合物の一群から選ばれた1種を含む、あるいは2種以上を混合して含む、溶液あるいは硬化性プラスチック液が用いられる。前者の金属化合物の溶液としては、一般的には金属アルコレート、金属アシレート、金属錯体などの有機金属化合物や、これらを加水分解して得られる金属水酸化物あるいは金属酸化物の水和物などのコロイドを含む溶液が用いられる。これらの分散媒に先の有機着色剤を含む二酸化珪素被膜被覆粉粒体を分散した溶液を、ガラス、プ

ラスチック、セラミックス、金属などの基体に塗布した後、乾燥することによって一般には着色被覆ができる。塗布方法としてはディッピング、スピンコート、ロールコート、フローコート、スクリーンプリントなど種々一般的な方法が適用できる。

一方、硬化性プラスチックの場合も、先の塗布方法で塗布した後、添加剤による硬化あるいは熱硬化、紫外線硬化などで硬化させ得るような溶液が用いられる。

透明分散媒への着色粉粒体の濃度や塗布後の膜厚は、用途によって適当に決めればよい。この場合、粉粒体の大きさによっては、先の塗膜の外観が乱反射したり、正反射になったりするため、用途によって適当な大きさを選ぶ必要がある。クリアーな外観とするためには、粉粒体の大きさは一般には0.1ミクロン以下の大きさがよく、乱反射の外観が必要な場合はその程度に応じ、0.2ミクロン以上の大きさの粉粒体を使い分けることが望ましい。以下に本発明を実施例をもって説明する。

む厚さ3100ÅのSiO₂膜を形成し、緑色の着色TiO₂微粒子を得た。

この時のSiO₂膜中のマラカイトグリーンの濃度は1 mol/lであった。次いでこの微粒子をTiO₂被膜用液(日板研究製)に10%(重量比)添加、混合、攪拌した後、ディッピング法で5cm×10cm(厚さ1.1mm)のガラス表面に塗布し、120℃で30分間焼成した。焼成後の膜厚は1.0ミクロンであった。このようにして緑色に着色したガラスを得た。この時の膜硬度は鉛筆硬度で5Hであり、充分実用に耐えるものであった。

〔実施例3〕

第1図に示す装置により、厚さ1.0ミクロン、大きさ5.5ミクロンのガラスフレーク表面にブルー5Pを含む厚さ3400ÅのSiO₂膜を形成し、青色のガラスフレークを得た。

この時のSiO₂膜中のブルー5Pの濃度は10⁻² mol/lであった。次いでこの着色ガラスフレークをアクリル樹脂(PMMA)液中に重量比で2%添加、混合、攪拌した後、アプリータで5cm×

〔実施例1〕

第1図に示す装置により、平均径0.2ミクロンのSiO₂微粒子の表面にローダミンBを含む厚さ1800ÅのSiO₂膜を形成し、赤色のSiO₂微粒子を得た。

この時のSiO₂膜中のローダミンBの濃度は、モル吸光係数の値から、10⁻¹ mol/lであった。次いでこの微粒子をSiO₂被膜用液(東京応化製商品名OCD, SiO₂11%)中に重量比で10%添加、混合、攪拌した後、スピンコート法で5cm×10cm(厚さ1.1mm)のガラス表面に塗布し、150℃で30分間焼成した。焼成後の膜厚はタリステップの測定では6200Åであった。このようにして赤色に着色したガラスを得た。第2図にその分光スペクトルを示す。この時の膜硬度は鉛筆硬度で7Hであり、充分実用に耐えるものであった。

〔実施例2〕

第1図に示す装置により、平均径0.2ミクロンのTiO₂微粒子の表面にマラカイトグリーンを含

10cm(厚さ1.1mm)のガラス表面に塗布し、70℃で30分間焼成した。焼成後の膜厚は36ミクロンであった。このようにして青色のガラスを得た。第3図にその吸収スペクトルを示す。この時の膜硬度は鉛筆硬度で1Hであり、ほぼ実用に耐えるものであった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は着色剤含有被膜付の粉粒体を製造する装置の概要図である。第2図はローダミンB含有SiO₂膜が被覆されたSiO₂微粒子を用いた実施例の分光スペクトルを示す。第3図はブルー5P含有SiO₂膜が被覆されたガラスフレークを用いた実施例の分光スペクトルを示す。

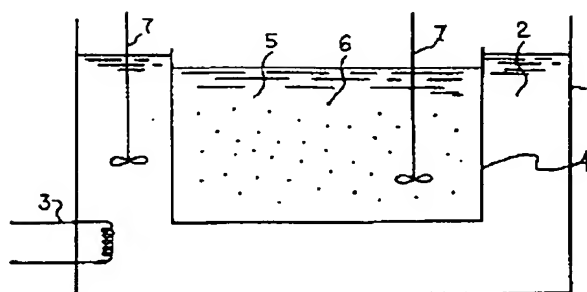
- 1 外 槽
- 2 水
- 3 電熱ヒーター
- 4 内 槽

第 1 図

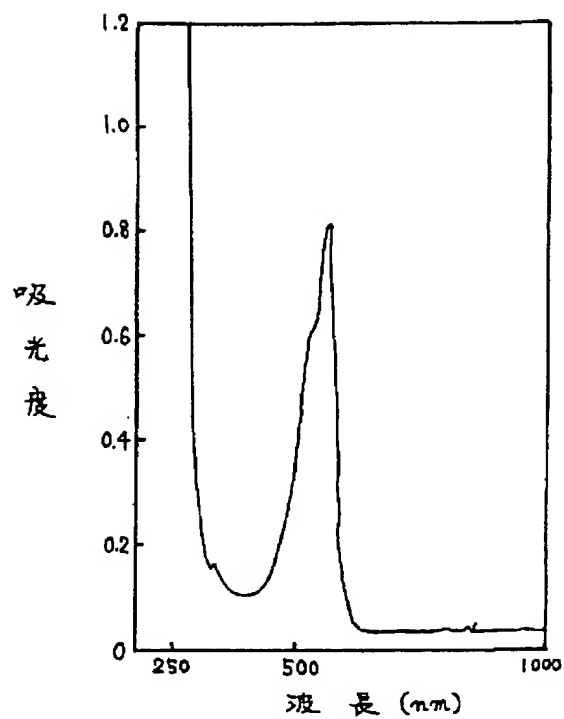
- 5 処理液
- 6 粉粒体
- 7 攪拌機

特許出願人 日本板硝子株式会社
代理人 井理士 大野 精 市

特許
出願
公報



第 2 図



第 3 図

